



TITLE:

Rheological Properties of Telechelic Associative Polymer in Aqueous Solution(Abstract_要旨)

AUTHOR(S):

Suzuki, Shinya

CITATION:

Suzuki, Shinya. Rheological Properties of Telechelic Associative Polymer in Aqueous Solution. 京都大学, 2015, 博士(工学)

ISSUE DATE:

2015-07-23

URL:

<https://doi.org/10.14989/doctor.k19234>

RIGHT:

京都大学	博士（工学）	氏名	鈴木 伸哉
論文題目	Rheological Properties of Telechelic Associative Polymer in Aqueous Solution (テレケリック型会合性高分子溶液のレオロジー特性)		
<p>(論文内容の要旨)</p> <p>増粘剤として広く使用されている Hydrophobically Modified Ethoxylated Urethane (HEUR) は、ポリエチレンオキシドのような親水性直鎖状高分子の両末端を、ウレタン結合を介して疎水化した高分子である. HEUR は、水溶液中において、末端疎水基同士の会合によりミセルを形成し、高濃度ではこのミセルを架橋点とする物理架橋網目を形成する. 末端疎水基のミセルからの脱離・再会合プロセスによりHEUR網目は組み換え緩和が可能であるため、特徴的な線形・非線形粘弾性を示すことが知られている. 特に、比較的低濃度の HEUR 水溶液は単一緩和型の線形粘弾性を示すが、高濃度のHEUR水溶液では緩和モード分布がブロードになり単一緩和型からのズレが生じてくることが知られている. また、流動下の非線形領域において、比較的低濃度の HEUR 水溶液は、粘度増加 (shear thickening) を示した後に粘度低下 (shear thinning) を示すことも知られている. これらの特徴は、従来の過渡網目モデルでは十分に説明できない.</p> <p>このような背景の下、本研究では、HEUR水溶液の線形・非線形粘弾性の詳細が明らかにされ、HEUR 網目との関係が論じられている. 研究成果をまとめた本論文は7章より成る.</p> <p>第1章は序論であり、研究の背景と目的が詳細に記述されている.</p> <p>第2章では研究に使用したHEUR 試料の合成手法や測定原理が記されている.</p> <p>第3章では、末端に疎水性のヘキサデシル基を有するHEURの1 wt%水溶液の粘度と第一法線応力差係数が精密に測定され、shear thickening および shear thinning の発現機構が検討されている. その結果、粘度が thickneingを示す条件下においても、第一法線応力差係数は非線形性を示さないことなどが見出された. 流動に伴う鎖の伸長がもたらす非線形弾性 (FENE) 効果や、流動による網目鎖の数密度 ν の増加のみを想定した従来の過渡網目モデルでは、この実験結果が十分に説明できない.</p>			

京都大学	博士（工学）	氏名	鈴木 伸哉
<p>この点に鑑み、網目鎖の再会合の空間的異方性を考慮した新規な過渡網目モデルが提案され、このモデルで実験結果が定性的に説明できることが実証されている。</p> <p>HEUR 網目鎖の再会合プロセスは網目構造と密接な関係にある。この観点から、第4章および第5章では、HEUR水溶液の線形および非線形粘弾性の濃度依存性が検討されている。その結果、緩和時間と初期弾性率が、低濃度・高濃度領域で異なる濃度依存性を示すことが見出されている。非線形流動特性も同様に濃度依存性を示し、粘度の shear thickening は低濃度流域においてのみ観察された。高濃度領域では個々の HEUR 鎖を網目鎖とする密な網目が形成されており、低濃度領域では HEUR 鎖が連結された superbridge が網目鎖となる粗な網目が形成されているという考察が行なわれ、この考察を基盤として、新規な過渡網目モデルが提案されている。この新規モデルは、3章で構築されたモデルを包括するものであり、単位ミセル当たりの網目鎖数とミセルコアの空間的分布関数を考慮したモデルである。この新規モデルが低濃度・高濃度領域における実験結果を定性的に説明することが実証されている。</p> <p>第6章ではHEUR 水溶液のせん断粘度と第一法線応力差係数が高速流動下で示す shear thinning の機構が検討されている。粒子画像流速計を用いた流動場の可視化が行なわれ、このような高速流動下では流動場の不均一化 (shear banding) が生じていることが明らかにされている。さらに流動下のHEUR鎖端の状態を反映する蛍光の解析も行なわれ、shear thinning 発現時においても HEUR 鎖端の状態はほとんど変化せず、鎖端がミセルコア内に位置することが確認されている。これらの結果から、流動に伴って superbridge が superloop に転化され、そのため有効網目鎖の数密度が減少して shear thinning を生じたものと推論されている。</p> <p>第7章は本論文の成果のまとめである。</p>			

(論文審査の結果の要旨)

本論文は Hydrophobically Modified Ethoxylated Urethane (HEUR) 水溶液のレオロジー挙動を HEUR の動的網目構造と対応づけて詳細に検討したものである。得られた成果の概要は以下の通りである。

疎水性のヘキサデシル基を末端に有する HEUR の 1 wt% 水溶液について、粘度が shear thickening を示す条件下においても第一法線応力差係数は非線形性を示さないことが見出されている。流動に伴う鎖の伸長がもたらす非線形弾性 (FENE) 効果や、流動による網目鎖の数密度 ν の増加だけを想定した従来のモデルでは、この実験結果が十分に説明できない。この点に基づき、網目鎖の再会合の空間的異方性を考慮した新規な過渡網目モデルが提案され、このモデルで実験結果が定性的に説明できることが実証されている。

また、HEUR 水溶液の緩和時間と初期弾性率は低濃度・高濃度領域で異なる濃度依存性を示すことや、粘度は低濃度領域でのみ shear thickening を示すことなども見出されている。高濃度領域では個々の HEUR 鎖を網目鎖とする密な網目が形成され、低濃度領域では HEUR 鎖が連結された superbridge を網目鎖とする粗な網目が形成されとの考察に基づき、上記のモデルを包括する形で、ミセル当たりの網目鎖数とミセルの空間分布関数を考慮した新規な過渡網目モデルが提案されている。さらに、この新規モデルが低濃度・高濃度領域における実験結果を定性的に説明することが実証されている。

さらに、HEUR 水溶液のせん断粘度と第一法線応力差係数が高速流動下で示す shear thinning の機構も検討されている。流動場の可視化実験から高速流動下では流動場が不均一化していることが確認され、さらに、流動下の蛍光測定から thinning 発現時においても HEUR 鎖端はミセルコア内に位置することが確認されている。これらの結果から、流動に伴って superbridge が superloop に転化され、そのため有効網目鎖の数密度が減少して shear thinning を生じたものと推論されている。

以上、要するに、本論文は、HEUR 水溶液のダイナミクスと構造の詳細を明らかにしたものである。本研究によって得られた成果は、学術上、實際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士 (工学) の学位論文として価値あるものと認める。また、平成 27 年 5 月 25 日に論文内容とそれに関連した事項について諮問を行った結果、合格と認めた。

要旨公開可能日：学位授与後即日